

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246692

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C08J 7/06  
B32B 7/02  
B32B 27/00  
C07F 7/00  
// G02B 1/11

(21)Application number : 10-047074

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 27.02.1998

(72)Inventor : TAKIYAMA NOBUYUKI  
HASEGAWA MITSUYO

## (54) ANTIREFLECTION FILM AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a transparent antireflection film useful for a solar cell, a solar water heater, a liquid crystal display apparatus, CRT, PDP, a window of a car or the like by serially laminating specific antireflective multilayers on a transparent base material.

SOLUTION: This film is obtained by forming antireflection multilayers on a transparent base material at least one of which is a layer obtained by irradiating ultraviolet rays on the coated membrane of a composition composed of a metal alkoxide or its hydrolysate, an ultraviolet reactive metal alkoxide compound of the formula:  $M(R1)_m(R2)_n(OR3)_p$  {M is a metal; O is oxygen; R1 is an ultraviolet reactive group of vinyl, isopropenyl, allyl or (meth)acryloyl; R2 is a 1-4C aliphatic hydrocarbon; R3 is a 1-4C hydrocarbon or H;  $(m)+(n)+(p)=(q)$  [(q) is a valence of a metal],  $(q)-1 \geq (m) \geq 1$ ,  $(q)-1 \geq (p) \geq 1$ ,  $(q)-1 \geq (n) \geq 0$ , and (m), (n) and (p) are each a positive integer}, an ultraviolet reactive compound other than the compound of the formula and an organic solvent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

{Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration}

{Date of final disposal for application}

{Patent number} 3674293

{Date of registration} 13.05.2005

{Number of appeal against examiner's  
decision of rejection}

{Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection}

{Date of extinction of right}

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246692

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 J	7/06	C 0 8 J	7/06 Z
B 3 2 B	7/02	B 3 2 B	7/02
	27/00		27/00 N
C 0 7 F	7/00	C 0 7 F	7/00
// G 0 2 B	1/11	G 0 2 B	1/10 A
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号	特願平10-47074	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月27日	(72) 発明者	滝山 信行 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	長谷川 光世 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルムおよびその製造方法

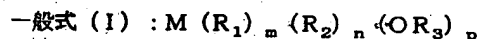
(57) 【要約】

【課題】 熱や電子線により目的物や人体に悪影響を及ぼさず、低温で、且つ短時間で成膜することができ、膜強度が大きく、硬度が高く、基材との接着性にすぐれ、均質性が高く、透明性に優れ、耐久性のある優れた反射防止フィルム、屈折率を所望の値に自由にコントロール出来る反射防止フィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】 透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止フィルムを作製するにあたり、これらのうち少なくとも1層を、金属アルコキシドまたはその加水分解物、紫外線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物を該基材上に塗布した後に、屈折率に応じて紫外線照射を調節して照射し成膜することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材上の多層の反射防止層の少なくとも1層が、金属アルコキシドまたはその加水分解物、下記一般式(I)で表される紫外線反応性の金属アルコキシド化合物、該一般式(I)の化合物を除く紫外線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物の塗膜に紫外線を照射した層であることを特徴とする反射防止フィルム。



ここで、Mは金属、Oは酸素原子、 $\text{R}_1$ は紫外線反応性基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $\text{R}_2$ は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}_3$ は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $m+n+p=q$ で、 $q$ は金属の原子価で、 $q-1 \geq m \geq 1$ 、 $q-1 \geq p \geq 1$ 、 $q-1 \geq n \geq 0$ 、であり、 $m$ 、 $n$ 及び $p$ は正の整数を表す。

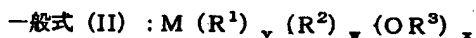
【請求項2】 前記紫外線を照射した層が、該層の屈折率に応じて紫外線照射量を調節して照射し成膜した層であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項3】 前記金属アルコキシドまたはその加水分解物がAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属を有する化合物、またはこれらの金属から選ばれる少なくとも2種を有する複合化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項4】 前記一般式(I)のMがAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項5】 前記紫外線反応性化合物が分子中に少なくとも1個のビニル基、アリル基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有することを特徴とする請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項6】 前記透明基材上の多層の反射防止層の少なくとも1層が、金属アルコキシドまたはその加水分解物、不飽和二重結合基を有する下記一般式(II)の金属アルコキシド化合物及び有機溶媒を含有する組成物を塗布し成膜した層であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止フィルム。



ここで、Mは金属、Oは酸素原子、 $\text{R}^1$ は不飽和二重結合基を有する基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $\text{R}^2$ は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}^3$ は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $v+w+x=z$ で、 $z$ は金属の原子価で、 $z-1 \geq v \geq 1$ 、 $z-1 \geq x \geq 1$ 、 $z-1 \geq w \geq$

0、であり、 $v$ 、 $w$ 及び $x$ は正の整数を表す。

【請求項7】 前記一般式(II)のMがAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属であることを特徴とする請求項6に記載の反射防止フィルム。

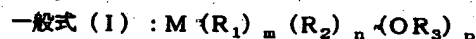
【請求項8】 前記透明基材と前記金属アルコキシドまたはその加水分解物を含有する層との間に、ハードコート層を有することを特徴とする請求項1または6に記載の反射防止フィルム。

【請求項9】 該ハードコート層が紫外線反応性化合物を紫外線照射により硬化させたものであることを特徴とする請求項8に記載の反射防止フィルム。

【請求項10】 前記透明基材がセルローストリアセートであることを特徴とする請求項1、6または8のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

【請求項11】 透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止フィルムを作製するにあたり、これらのうち少なくとも1層を、金属アルコキシドまたはその加水分解物、紫外線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物を該基材上に塗設後、屈折率に応じて紫外線照射を調節して照射し成膜することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項12】 透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止フィルムを作製するにあたり、これらのうち少なくとも1層を、金属アルコキシドまたはその加水分解物、下記一般式(I)で表される紫外線反応性の金属アルコキシド化合物、該一般式の化合物を除く紫外線反応性化合物、及び有機溶媒を含有する組成物を該基材上に塗設後、屈折率に応じて紫外線照射を調節して照射し成膜することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。



ここで、Mは金属、Oは酸素原子、 $\text{R}_1$ は紫外線反応性基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $\text{R}_2$ は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}_3$ は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $m+n+p=q$ で、 $q$ は金属の原子価で、 $q-1 \geq m \geq 1$ 、 $q-1 \geq p \geq 1$ 、 $q-1 \geq n \geq 0$ 、であり、 $m$ 、 $n$ 及び $p$ は正の整数を表す。

【請求項13】 前記金属アルコキシドまたはその加水分解物がAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属を有する化合物であることを特徴とする請求項11または12に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項14】 前記一般式(I)のMがAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属で

あることを特徴とする請求項12に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項15】 前記紫外線反応性化合物が分子中に少なくとも1個のビニル基、アリル基、アクリロイル基又はメタクリロイル基であることを特徴とする請求項11または12に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項16】 前記透明基材上の多層の反射防止層の少なくとも1層が、金属アルコキシドまたはその加水分解物、不飽和二重結合基を有する下記一般式 (II) の金属アルコキシド化合物及び有機溶媒を含有する組成物を塗布し成膜した層であることを特徴とする請求項11または12に記載の反射防止フィルムの製造方法。

一般式 (II) :  $M(R^1)_v(R^2)_w(OR^3)_x$

ここで、Mは金属、Oは酸素原子、 $R^1$ は不飽和二重結合基を有する基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $R^2$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、 $R^3$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $v+w+x=z$ で、 $z$ は金属の原子価で、 $z-1 \geq v \geq 1$ 、 $z-1 \geq w \geq 1$ 、 $z-1 \geq x \geq 0$ 、であり、 $v$ 、 $w$ 及び $x$ は正の整数を表す。

【請求項17】 前記一般式 (II) のMがAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属であることを特徴とする請求項16に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項18】 前記金属アルコキシドまたはその加水分解物を含有する層を設ける前に、前記透明基材と該金属アルコキシドまたはその加水分解物を含有する層の下に、ハードコート層を設けることを特徴とする請求項11、12または16に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項19】 該ハードコート層が紫外線反応性化合物を含有する層であって、該ハードコート層を紫外線照射により成膜することを特徴とする請求項18に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項20】 前記透明基材がセルローストリアセテートであることを特徴とする請求項11、12、16または18のいずれか1項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽電池、太陽熱温水器、液晶画像表示装置、CRT、PDP、車両の窓等に使用される透明な反射防止フィルムに関する。また、この反射防止フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光学レンズ、CRT、コンピュータやワープロの液晶画像表示装置等の分野を中心に、透過率、コントラストの向上、映り込み低減のために表面反射を

減少させる反射防止技術が従来より提案されている。反射防止技術には、光学干渉層として積層する多層の反射防止層が屈折率と光学膜厚が適当な値を有する事により、積層体と空気界面における光の反射を減少させる事が有効であることが知られている。このような反射防止層として積層される高屈折率層には $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 等が、低屈折率材料には $SiO_2$ 、 $MgF_2$ 等が用いられており、これらはスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の乾式製膜方法によって作製されている。また、別の反射防止層の作製方法として、チタンアルコキシドやシランアルコキシドに代表される金属アルコキシドを基材の表面に塗布、乾燥、加熱して金属酸化物の膜を形成する方法が行われている。しかし、この方法では加熱温度が300℃以上という高い温度が必要で基材にダメージを与えてしまい、また特開平8-75904号公報に記載されているような加熱温度が100℃と比較的低温である方法では作製に長時間が必要となり、いずれにも問題点があった。

【0003】 近年、温度と時間を改良する方法として、特開平9-21902号公報にみられるような高屈折率材料をTi、Zr、TaまたはInのアルコキシドと分子中に2個以上のアクリル基、メタクリル基、アリル基またはビニル基を有する化合物を併用する低温での作製方法の記載がある。特開平7-209503号公報には、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクロイル基の重合可能な官能基とアルコキシド基のような加水分解可能な官能基を併せ持つ有機珪素化合物と、重合可能な不飽和結合を持つ単量体からの共重合物を主成分とする光学皮膜形成コーティング用組成物が示されており、バインダー樹脂成分と無機成分を分子レベルで均一なものにするという技術が提案されており、組成物を基材に塗布した後、100℃で長時間加熱するか、電離放射線照射としての電子線により共重合させて皮膜とすることが述べられている。その他、特開平8-295846号及び同9-220791号公報にも反応性有機金属化合物及び金属酸化物やシラン化合物組成物を含有する組成物を熱または電離放射線で硬化する技術が開示されているが、実施例には熱あるいは電子線照射の例が記載されている。更にこの他にも上記のような反応性有機金属化合物はないが、電離放射線として電子線や紫外線を照射する記述が特開平5-270864号、同5-279598号、同6-11602号、同8-122501号、同8-297201号、同9-21902号及び同9-25350号公報にある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、熱によって形成された膜は、得られた膜の強度が目的の性能を満たしていなかったり、基材との接着性が不十分ではがれ易かったりするものであった。また、上記のような成膜を熱によって行う方法は、透明基材がプラスチック

フィルムの場合変形したりして不都合であった。

【0005】電離放射線としての電子線を照射することは確かに成膜は比較的低温で短時間の照射によってものは出来るものの、電子線が物質に当たった場合、二次放射線などを放射して人体にあまり良くない影響を与える可能性があり、また透明基材や塗布物を極僅かではあるが、分解されそこから発生するガスやラジカルの化合物が種々なものに悪影響を及ぼす虞がある。

【0006】本発明は、上記のような問題点を解決するものであり、新規な反射防止フィルムを、また反射防止フィルムの製造方法を提供するものである。

【0007】本発明の第1の目的は、熱や電子線により目的物や人体に悪影響を及ぼさず、低温で、且つ短時間で成膜することが出来、硬度が高く、基材との接着性にすぐれ、均質性が高く、透明性に優れ、耐久性のある優れた反射防止フィルムを提供することにある。

【0008】本発明の第2の目的は、屈折率を所望の値に自由にコントロール出来る反射防止フィルムの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属アルコキシドまたはその加水分解物、紫外線反応性化合物及び/または紫外線反応性のある金属アルコキシド化合物、及び有機溶媒を含有する組成物を透明基材上に塗設し、紫外線を照射することによって、耐久性のあるまた硬度が高く傷の付きにくい優れた反射防止層を得ることに成功した。更に本発明者らはこうして作られる過程で、反射防止層の屈折率が紫外線の照射量を変化することによって屈折率が異なることを見だし、目標とする屈折率を容易にコントロール出来るばかりでなく、所望の屈折率を得ることが出来る優れた方法を発見した。例えば、金属アルコキシドとしてチタンアルコキシドを例にとると、チタンアルコキシドまたはその加水分解物を塗布し、紫外光を照射すると屈折率が上昇することを見出した。さらに詳しく解析すると、紫外線照射量に対応して屈折率が上昇することを確認した。したがって、我々はこの紫外光を照射することにより塗膜の屈折率を調節することで反射防止層の設計が可能となり、本発明に至った。

【0010】本発明は下記の構成により達成された。

【0011】(1) 透明基材上の多層の反射防止層の少なくとも1層が、金属アルコキシドまたはその加水分解物、下記一般式(I)で表される紫外線反応性の金属アルコキシド化合物、該一般式(I)の化合物を除く紫外線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物の塗膜に紫外線を照射した層であることを特徴とする反射防止フィルム。

【0012】

一般式(I) :  $M(R_1)_m(R_2)_n(OR_3)_p$

ここで、Mは金属、Oは酸素原子、 $R_1$ は紫外線反応性

基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $R_2$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、 $R_3$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $m+n+p=q$ で、 $q$ は金属の原子価で、 $q-1 \geq m \geq 1$ 、 $q-1 \geq p \geq 1$ 、 $q-1 \geq n \geq 0$ 、であり、 $m$ 、 $n$ 及び $p$ は正の整数を表す。

【0013】(2) 前記紫外線を照射した層が、該層の屈折率に応じて紫外線照射量を調節して照射し成膜した層であることを特徴とする(1)に記載の反射防止フィルム。

【0014】(3) 前記金属アルコキシドまたはその加水分解物がAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属を有する化合物、またはこれらの金属から選ばれる少なくとも2種を有する複化合物であることを特徴とする(1)に記載の反射防止フィルム。

【0015】(4) 前記一般式(I)のMがAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属であることを特徴とする(1)に記載の反射防止フィルム。

【0016】(5) 前記紫外線反応性化合物が分子中に少なくとも1個のビニル基、アリル基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有することを特徴とする(1)に記載の反射防止フィルム。

【0017】(6) 前記透明基材上の多層の反射防止層の少なくとも1層が、金属アルコキシドまたはその加水分解物、不飽和二重結合基を有する下記一般式(II)の金属アルコキシド化合物及び有機溶媒を含有する組成物を塗布し成膜した層であることを特徴とする(1)に記載の反射防止フィルム。

【0018】

一般式(II) :  $M(R^1)_v(R^2)_w(OR^3)_x$

ここで、Mは金属、Oは酸素原子、 $R^1$ は不飽和二重結合基を有する基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $R^2$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、 $R^3$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $v+w+x=z$ で、 $z$ は金属の原子価で、 $z-1 \geq v \geq 1$ 、 $z-1 \geq x \geq 1$ 、 $z-1 \geq w \geq 0$ 、であり、 $v$ 、 $w$ 及び $x$ は正の整数を表す。

【0019】(7) 前記一般式(II)のMがAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属であることを特徴とする(6)に記載の反射防止フィルム。

【0020】(8) 前記透明基材と前記金属アルコキシドまたはその加水分解物を含有する層との間に、ハード

コート層を有することを特徴とする(1)または(6)に記載の反射防止フィルム。

【0021】(9)該ハードコート層が紫外線反応性化合物を紫外線照射により硬化させたものであることを特徴とする(8)に記載の反射防止フィルム。

【0022】(10)前記透明基材がセルローストリアセテートであることを特徴とする(1)、(6)または(8)のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

【0023】(11)透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止フィルムを作製するにあたり、これらのうち少なくとも1層を、金属アルコキシドまたはその加水分解物、紫外線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物を該基材上に塗設後、屈折率に応じて紫外線照射を調節して照射し成膜することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【0024】(12)透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止フィルムを作製するにあたり、これらのうち少なくとも1層を、金属アルコキシドまたはその加水分解物、下記一般式(I)で表される紫外線反応性の金属アルコキシド化合物、該一般式の化合物を除く紫外線反応性化合物、及び有機溶媒を含有する組成物を該基材上に塗設後、屈折率に応じて紫外線照射を調節して照射し成膜することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【0025】

一般式(I):  $M(R_1)_m(R_2)_n(OR_3)_p$   
ここで、Mは金属、Oは酸素原子、 $R_1$ は紫外線反応性基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $R_2$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、 $R_3$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $m+n+p=q$ で、qは金属の原子価で、 $q-1 \geq m \geq 1$ 、 $q-1 \geq n \geq 1$ 、 $q-1 \geq p \geq 0$ 、であり、m、n及びpは正の整数を表す。

【0026】(13)前記金属アルコキシドまたはその加水分解物がAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属を有する化合物であることを特徴とする(11)または(12)に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【0027】(14)前記一般式(I)のMがAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属であることを特徴とする(12)に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【0028】(15)前記紫外線反応性化合物が分子中に少なくとも1個のビニル基、アリル基、アクリロイル基又はメタクリロイル基であることを特徴とする(11)または(12)に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【0029】(16)前記透明基材上の多層の反射防止層の少なくとも1層が、金属アルコキシドまたはその加水分解物、不飽和二重結合基を有する下記一般式(II)の金属アルコキシド化合物及び有機溶媒を含有する組成物を塗布し成膜した層であることを特徴とする(11)または(12)に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【0030】

一般式(II):  $M(R^1)_v(R^2)_w(OR^3)_x$   
ここで、Mは金属、Oは酸素原子、 $R^1$ は不飽和二重結合基を有する基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $R^2$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、 $R^3$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $v+w+x=z$ で、zは金属の原子価で、 $z-1 \geq v \geq 1$ 、 $z-1 \geq w \geq 1$ 、 $z-1 \geq x \geq 0$ 、であり、v、w及びxは正の整数を表す。

【0031】(17)前記一般式(II)のMがAl、Si、Ti、V、Zn、Sr、Y、Zr、In、Sn、Ta、W、Tl及びCeから選ばれる少なくとも一つの金属であることを特徴とする(16)に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【0032】(18)前記金属アルコキシドまたはその加水分解物を含有する層を設ける前に、前記透明基材と該金属アルコキシドまたはその加水分解物を含有する層の下に、ハードコート層を設けることを特徴とする(11)、(12)または(16)に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【0033】(19)該ハードコート層が紫外線反応性化合物を含有する層であって、該ハードコート層を紫外線照射により成膜することを特徴とする(18)に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【0034】(20)前記透明基材がセルローストリアセテートであることを特徴とする(11)、(12)、(16)または(18)のいずれか1項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【0035】以下に、本発明を詳述する。

【0036】本発明でいう光学膜厚とは、層の屈折率nと膜厚dとの積により定義される量で、例えば、基材面に高屈折率層、空気に向かって低屈折率層を順に積層した光学干渉層を作る際、波長λの光に対して高屈折率層及び低屈折率層の光学膜厚ndをλ/4と設定して作製する反射防止積層体がよく知られている。

【0037】屈折率の高低はそこに含まれる金属あるいは化合物によってほぼ決まり、例えばTiは高く、Siは低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み合わせによって屈折率を設定している。

【0038】本発明の金属アルコキシドまたはその加水分解物、一般式(I)の紫外線反応性の金属アルコキシド化合物及び一般式(II)のいずれの金属も紫外線照射によりこれらを含有する層の屈折率を変化させることが

出来る。金属としては、Al、Si、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Y、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Sb、La、Ta、W、CeおよびNdから選ばれた少なくとも一つの金属、または2種以上の金属からなる複合金属アルコキシドがあり、好ましい金属は、Al、Si、Ti、V、Zn、Y、Zr、In、Sn、Sr、Ta、Tl、WおよびCeであり、特に屈折率を変化させ易い好ましい金属としてはTi、Zr、Tl、In-Sn錯体、Sr-TiO<sub>2</sub>である。例えばTiの場合光に反応することは近年知られているが、Ti化合物を含む層の屈折率を光により変化させることは知られていない。

【0039】本発明の屈折率を変化させるに必要な紫外線照射量は後述の紫外線反応性化合物を反応硬化させる程度あるいはそれ以上の量で屈折率を変化させることが出来る。

【0040】本発明の金属アルコキシドまたはその加水分解物のアルキル基としては炭素原子数1~10のものがよいが、好ましくは炭素原子数1~4である。またアルコキシド基は加水分解を受けて一金属原子一酸素原子一金属原子のように反応し、架橋構造を作り、硬化した層を形成する。

【0041】本発明に用いられる金属アルコキシドの例として、Alのアルコキシドとしては、Al(O-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Al(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O、Al(OCH<sub>3</sub>)Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>3</sub>、Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>3</sub>；Siの例としては、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>4</sub>、Si(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(t))<sub>4</sub>；Tiの例としては、Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(n))<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>4</sub>の2~10量体、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>4</sub>の2~10量体、Vの例としては、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>；Znの例としては、Zn(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>；Yの例としてはY(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>；Zrの例としては、Zr(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(n))<sub>4</sub>、Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>4</sub>、Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>4</sub>、Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>4</sub>の2~10量体；Inの例としては、In(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>3</sub>；Snの例としては、Sn(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>4</sub>、Taの例としてはTa(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>、Ta(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(n))<sub>5</sub>、Ta(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>5</sub>、Ta(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>5</sub>；Wの例としては、W(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>；Ceの例としては、Ce(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>等が挙げられる。これらを単独で又は2種以上組み合わせて用いる事が出来る。中でも、Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(n))<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>4</sub>の2~10量体、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>4</sub>の2~10量体；Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>4</sub>、Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>4</sub>；Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、S

i(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>4</sub>が特に好ましい。

【0042】また、本発明においては、上記金属アルコキシドを加水分解させて使用してもよく、酸性触媒又は塩基性触媒の存在下に例えば上記の金属アルコキシドを有機溶媒中で加水分解することによって得られる。この酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシュウ酸、酢酸等の有機酸がよく、また塩基性触媒としては、例えばアンモニア等が挙げられる。

【0043】本発明に使用される金属アルコキシドまたはその加水分解物としては金属の価数の一部あるいは全部が加水分解されていてもよく、Siの例としては、Si(OCH<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>、Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i))<sub>3</sub>(OH)；Tiの例としては、Ti(OCH<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>、Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(n))<sub>3</sub>(OH)、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n))<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>のような一部の例を挙げたが、置換度は1~3のいずれでも使用出来、また2~10量体についても同様な加水分解物を本発明では用いることが出来る。これらに限定されるものではない。また2~10量体についても同様な加水分解物を本発明では用いることが出来る。

【0044】本発明の金属アルコキシド化合物を含む層は、金属アルコキシド自身が自己縮合して架橋し網状結合する。その反応を促進する触媒や硬化剤を使用することが出来る。それらのものとして、金属キレート化合物、有機カルボン酸塩等の有機金属化合物や、アミノ基を有する有機ケイ素化合物、光酸発生剤等がある。これらの触媒又は硬化剤の中で特に好ましいのはアルミキレート化合物と光酸発生剤であり、アルミキレート化合物の例としてはエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等であり、光酸発生剤の例としてはベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートやその他のホスホニウム塩やトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートの塩等である。

【0045】本発明に使用する金属アルコキシドまたはその加水分解物を含む塗布組成物には、塗布液の保存安定化のために、β-ジケトンと反応させてキレート化合物にすることにより、安定な塗布組成物とすることが出来る。このβ-ジケトンの具体例として、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル(n)、アセト酢酸プロピル(i)、アセチルアセトン等を挙げることが出来るが、特に安定性の面から好ましいのは、アセト酢酸エチルである。β-ジケトンは、金属アルコキシドに対して、0.5~2モルのモル比で用いられるが、より好ましくは、0.8~1.2モルである。



【0046】本発明の紫外線反応化合物は、不飽和二重結合を少なくとも二つ有する重合性の化合物であり、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロペニル基等の重合性基を有するもので、アクリロイル基またはメタクリロイル基が重合速度、反応性の点から好ましい（但し、前記一般式の紫外線反応性化合物は除く）。これらの紫外線反応性のモノマー、オリゴマーで、紫外線照射により架橋構造を形成するものが好ましい。紫外線硬化性樹脂としては、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等を使用することが出来る。紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば特開昭59-151110号公報）。

【0047】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号公報）。

【0048】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、ポリオールアクリレート系樹脂または単量体の具体例としては、エポキシアクリレートのオリゴマーやポリオールのポリアクリレート等が挙げられる。なかでも、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂または単量体が特に好ましい。具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等が特に好ましい。

【0049】本発明に使用する上記紫外線反応性化合物の光重合あるいは光架橋は上記化合物のみでも開始されるが、重合の誘導期が長かったり、開始が遅かったりするため、光増感剤や光開始剤を用いると更に高速で重合を行うことが出来る。これらの光増感剤や光開始剤は公知のものが使用出来る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルウラムモノサルファイド、チオキサントン等及びこれらの誘

導体を挙げる事が出来る。また、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用の際、 $n$ -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。紫外線反応性化合物に用いられる光反応開始剤または光増感剤は紫外線反応性化合物の100重量部に対して0.1~15重量部で光反応を開始するには十分であり、好ましくは1~10重量部である。近紫外線領域から可視光線領域にかけては、その領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。

【0050】次に本発明の下記一般式（I）の紫外線反応性の金属アルコキシド化合物について説明する。

【0051】

一般式（I）： $M(R_1)_m(R_2)_n(OR_3)_p$

（ここで、Oは酸素原子、 $R_1$ は紫外線反応性基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $R_2$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、 $R_3$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $m+n+p=q$ で、 $q$ は金属の原子価で、 $q-1 \geq m \geq 1$ 、 $q-1 \geq p \geq 1$ 、 $q-1 \geq n \geq 0$ 、であり、 $m$ 、 $n$ 及び $p$ は正の整数を表す）

上記一般式（I）の紫外線反応性の金属アルコキシド化合物の $R_1$ は、紫外線反応性基で、不飽和二重結合性の官能基を有しており、上記のうちアクリロイル基またはメタクリロイル基が反応性の速さから好ましい。 $R_3$ のアルコキシ基は、前述の金属アルコキシドと同様に、加水分解を受けながら金属酸化物へと連鎖的に反応する。

【0052】この紫外線反応性の金属アルコキシド化合物は上記別の金属アルコキシド化合物とともに加水分解を受けながら相互に胴体となって反応し、金属酸化物マトリックスの中に組み込まれ、結合し架橋する。

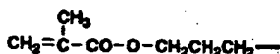
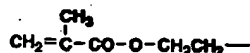
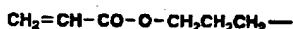
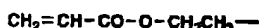
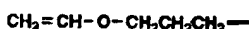
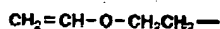
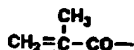
【0053】また、一方紫外線反応性の金属アルコキシド化合物の紫外線反応性基とこれ以外の紫外線反応性化合物が紫外線により重合し、架橋結合を形成する。

【0054】これら両方の架橋結合が相乗効果となってこれらを含有する層は非常に高度の硬度を持つようになる。言い換えれば無機酸化物と有機ポリマーが結合し合ったハイブリッドの状態になっていると考えられる。このようなハイブリッドの状態は、金属酸化物と有機物が混在する状態とは異なり、一体化しているため硬度が高く、相分離が起きにくい。したがって、均質な塗膜が出来やすく、硬度が不足したり、白濁したり、透過率が低下するなどの問題点を解決することができた。

【0055】本発明の紫外線反応性の金属アルコキシド化合物の反応性基を化1に例示するが、これらに限定されるものではない。

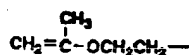
【0056】

【化1】



【0057】このように紫外線反応基が金属に直接結合していてもよく、酸素原子を介して結合していてもよく、オキシアルキル基を介していてもよい。

【0058】この紫外線反応性の金属アルコキシドの具体的例として、ビニルトリメトキシチタン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)チタン、ジビニロキシジメトキシチタン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシチタン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリプロピル(n)チタン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリプロピル(n)チタン、ジ(γ-アクリロイルオキシプロピル)ジプロピル(n)チタン、アクリロイルオキシジメトキシエチルチタン、ビニルトリメトキシジルコン、ジビニロキシジメトキシジルコン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシジルコン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリプロピル(n)ジルコン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリプロピル(n)ジルコン、ジ(γ-アクリロイルオキシプロピル)ジプロピル(n)ジルコン、アクリロイルオキシジメトキシエチルジルコン、ビニルジメトキシタリウム、ビニルジ(β-メトキシ-エトキシ)タリウム、ジビニロキシジメトキシタリウム、アクリロイルオキシエチルジエトキシタリウム、γ-アクリロイルオキシプロピルジプロピル(n)タリウム、γ-メタクリロイルオキシプロピルジプロピル(n)タリウム、ジ(γ-アクリロイルオキシプロピル)プロピル(n)タリウム、アクリロイルオキシジメトキシエチルタリウム、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、ジビニロキシジメトキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリプロ



ピル(n)シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリプロピル(n)シラン、ジ(γ-アクリロイルオキシプロピル)ジプロピル(n)シラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン等を挙げることが出来る。

【0059】本発明の一般式(II)の不飽和二重結合基を有する金属アルコキシドについて説明する。

【0060】

一般式(II) :  $\text{M}(\text{R}^1)_v(\text{R}^2)_w(\text{OR}^3)_x$

(ここで、Mは金属、Oは酸素原子、 $\text{R}^1$ は不飽和二重結合基を有する基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する基を表し、 $\text{R}^2$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}^3$ は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $v+w+x=z$ で、zは金属の原子価で、 $z-1 \geq v \geq 1$ 、 $z-1 \geq x \geq 1$ 、 $z-1 \geq w \geq 0$ 、であり、v、w及びxは正の整数を表す)の金属及び二重結合基を有する基を有する金属アルコキシド化合物は、上記発明の構成の(1)または(12)に記載されている紫外線反応性基を有する金属アルコキシド化合物と全く同一であり、従ってここでは説明を省略する。

【0061】本発明の上記一般式(I)の紫外線反応性基 $\text{R}_1$ と該一般式(I)を除く紫外線反応性化合物の反応基に対する紫外線による光重合の挙動はほとんど変わりなく、前述の一般式(I)を除く紫外線反応性化合物の光増感剤や光開始剤などは同様なものが用いられる。紫外線反応性化合物を光重合させる紫外線の光源としては、紫外線を発生する光源であればいずれでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドラン

プ、キセノンランプ等を用いることが出来る。また、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ、エキシマランプまたはシンクロトロン放射光等を等も用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、さらに $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上が好ましい。紫外線は、多層の反射防止層を1層ずつ照射してもよいし、積層後照射してもよい。生産性の点から、多層を積層後、紫外線を照射することが好ましい。

【0062】本発明で使用される溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルピトール、ブチルカルピトール、ジエチルセロソルブ、ジエチルカルピトール等のグリコールエーテル類；N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、水等が挙げられ、それらを単独または2種以上混合して使用する事が出来る。なかでも、ケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のカルボニル基を有する溶媒と、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール等の炭素数4以下のアルコールを併用すると、UV照射量を低減でき、生産性を向上することができるため特に好ましい。

【0063】本発明の組成物は上記の金属アルコキシドまたはその加水分解物、及び/または上記の一般式(I)の紫外線反応性の金属アルコキシド化合物、及び/または上記の該一般式(I)以外の紫外線反応性化合物、及び/または上記一般式(II)の二重結合基を有する金属アルコキシド化合物及び上記の有機溶媒を含有しているものをいう。

【0064】本発明の一般式(II)を含有する層を、上記本発明の構成の(1)、(11)または(12)に記載の層と共に、透明基材上の多層のうちの1層として設層することが好ましい。特に低屈折率層として、高屈折率層の基材に対して空気側の上に設けることが好ましい。一般式(II)を含有する層は成膜性が非常に優れ、且つ硬度が高く、しかもしなやかであることが特徴である。

【0065】本発明の反射防止層と透明基材との間に、ハードコート層を設けても良い。本発明で用いるハードコート層は、透明基材の上に、直に設層しても、ハロゲン化銀写真感光材料などで使用している下引層を設けてから設層しても良い。

【0066】本発明に用いるハードコート層は、紫外線照射により、硬化する層が好ましい。紫外線で架橋反応する化合物は、前述の紫外線反応性化合物と同様なものを用いることが出来る。光開始剤や光増感剤、それらの

使用量、紫外線の光源、照射量等についても前述と同様である。

【0067】本発明で用いるハードコート層は、低反射性を得る為の光学設計上から屈折率が1.45~1.65の範囲にあることが好ましい。またハードコート層の膜厚は $2.0\sim 15.0\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。これは $2.0\mu\text{m}$ に満たない膜厚では十分な耐久性、耐衝撃性が得られず、 $15.0\mu\text{m}$ を越える膜厚では屈曲性もしくは生産に於ける経済性等に問題が生じるためである。

【0068】本発明の反射防止フィルムに用いられる透明基材としては、透明な樹脂フィルムであればいずれでもよく、例えば、セルロースアセテート系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボネン系フィルム、ポリアリレート系フィルム、及びポリスルホン系フィルム等が挙げられる。ポリエチレンテレフタレートフィルムのようなポリエステルフィルムは2軸延伸することにより光学的異方性があまりないこと、製膜のし易さ、光学的透明性、ハードコート層や他の層の接着性等からセルローストリアセテートフィルムが好ましい。

【0069】本発明の各層の組成物の塗布方法としては、ディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、カーテンコーター、スプレイコーター、ダイコーター等の公知の塗布機を用いることが出来、塗布方法や浸漬法等の連続塗布が可能な方法が好ましく用いられる。

【0070】組成物を基材に塗布する際、塗布液中の固形分濃度や基材上への塗布液の塗布量等を調整することにより、層の膜厚および塗布均一性等を調整することができる。また、基材フィルムへの塗布性の向上のため塗液中に微量の界面活性剤等を添加しても差し支えない。

【0071】多層の反射防止層からなる反射防止フィルムの層構成は、透明基材の上に、必要に応じてハードコート層を、任意の構成で、屈折率と膜厚と層の数、層順により、目的とする光学特性を設計することができる。反射防止層は、通常、基材よりも屈折率の高い高屈折率の層と基材よりも屈折率の低い低屈折率の層を組み合わせることにより達成される。構成の例としては、基材側から高屈折率層と低屈折率層の2層から成る構成や、屈折率の異なる3層を、中屈折率層（基材あるいはハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）、高屈折率層、低屈折率層の順に積層することや、さらに多くの反射防止層を積層すること等が提案されている。なかでも、耐久性、光学特性、コストや生産性などから、ハードコート層を有する基材上に、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層を塗布することが好ましい。上記の反射防止フィルムを形成するための低屈折率層を形成するための塗布用組成物としては、例えば、

フッ素系樹脂又はシリコン系樹脂を主成分とする組成物が好ましい。

#### 【0072】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されない。なお、実施例に用いた評価方法は、以下に示す評価方法で行なった。

（屈折率、膜厚）各層の屈折率と膜厚は、分光反射率の測定より計算して算出した。また、作製した反射防止フィルムの反射光学特性は、分光光度計（日立製作所製U-4000型）を用い、5度正反射の条件にて反射率の測定を行った。この測定法において、反射防止層が塗布されていない側の基板面を粗面化した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止し、反射率の測定を行った。以下、屈折率を $n$ 、膜厚を $d$ と表す。

【0073】透過率550nmにおける透過率を分光光度計（日立製作所U-3400型）を用いて空気を参照光として測定した。

【0074】（表面状態）得られた反射防止層膜の表面状態を肉眼で観察した。

【0075】（接着性）JIS K 5400に準拠した基盤目試験を行った。具体的には、塗布面上に1mm間隔で縦、横に11本の切れ目をいれ、1mm角の基盤目を100個つくった。この上にセロハンテープを貼り

付け、90度の角度で素早く剥がし、剥がれずに残った基盤目の数を $m$ とし、 $m/100$ として表した。

【0076】（硬度）硬度JIS規格K5400に従って1kg荷重での鉛筆硬度で評価を行った。

【0077】（表面耐摩耗性）#0000のステールウールに1平方センチメートルあたり0.1kgの荷重をかけて積層体フィルム表面を10往復した後の、ステールウール往復方向の1センチメートル幅あたりの傷の発生本数で評価した。

【0078】（耐久性）高温高湿環境下での耐久性については、80℃、90%RHの高温高湿環境下で、500時間の耐久性試験を行い、フィルム外観の変化とヘイズ値の変化で評価を行った。

#### 【0079】【実施例-1】

《ハードコート層を有するセルローストリアセテートフィルム（以降、ハードコート層フィルムとする）の作製》膜厚80 $\mu$ mのセルローストリアセテートフィルム（コニカ（株）製コニカタック80UVSH）（屈折率1.49）の片面にハードコート組成物を乾燥膜厚3.5 $\mu$ mとなるように塗布し、80℃にて5分間乾燥した。次に80W/cm高圧水銀灯を12cmの距離から4秒間照射して硬化させてハードコートフィルム-1を作製した。ハードコート層の屈折率は1.50であった。

#### 【0080】

##### <ハードコート組成物>

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	60重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	20重量部
ジエトキシベンゾフェノン（UV開始剤）	2重量部
シリコン系界面活性剤	1重量部
アエロジルR-972（日本アエロジル（株）社製）	1重量部
メチルエチルケトン	50重量部
酢酸エチル	50重量部
イソプロピルアルコール	50重量部

以上を攪拌しながら、超音波分散した。

【0081】《高屈折率層を有するフィルム（以降、高屈折率層フィルムとする）の作製》前記ハードコート層の上に下記高屈折率層用組成物-1をバーコーターで塗布し、80℃で5分間乾燥させた後、高圧水銀ランプ

（80W）で紫外線の照射量を、0、100、200、800mj/cm<sup>2</sup>と変えて照射し、それぞれ高屈折率層フィルム-1、2、3、4（または、高屈折率層-1、2、3、4）とした。

#### 【0082】

##### <高屈折率層組成物-1>

テトラ（n）ブトキシチタン	75重量部
テトラエトキシシラン	3.4重量部
シクロヘキサノン	2500重量部
トルエン	5700重量部
界面活性剤（大日本インキ社製F-177）	1重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	3重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	1重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	1重量部

ジエトキシベンゾフェノン (UV開始剤)  
 $\gamma$ -メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン

これらの高屈折率層-1、2、3、4の屈折率と膜厚を表1に示した。

【0083】

【表1】

高屈折率層 No.	1	2	3	4
屈折率 n	1.65	1.71	1.77	1.82
膜厚 d (nm)	85	80	78	75

【0084】《低屈折率層を有するフィルム（以降、低屈折率層フィルムとする）の作製》前記ハードコート層の上に、下記低屈折率層組成物-1をバーコーターで塗

＜低屈折率層組成物-1＞

テトラエトキシシラン加水分解物

$\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

シクロヘキサノン

《反射防止フィルムの作製》前記高屈折率層フィルム-1から4のそれぞれの層の上に、前記低屈折率層組成物-1を前記と同様に塗布、乾燥、紫外線照射を順次行い、反射防止フィルム-1、2、3、4を作製した。こ

0.1重量部

5重量部

布し、80℃で30分間乾燥させ低屈折率層フィルム-1（または、低屈折率層-1）を作製した。この低屈折率層-1の屈折率は1.45であり、膜厚は、約90nmであった。

【0085】＜テトラエトキシシラン加水分解物の調製＞テトラエトキシシラン250重量部にエタノール380重量部を加え、この溶液に3重量部の塩酸（conc）を235重量部の水で希釈した塩酸水溶液を室温で、ゆっくり滴下した。滴下後、3時間室温で攪拌してテトラエトキシシラン加水分解物を調製した。

【0086】

180重量部

5重量部

3200重量部

これらの最小反射率と接着性試験結果を表2に示す。

【0087】

【表2】

反射防止フィルム No.	高屈折率層 No.	低屈折率層 No.	最小反射率 (%)	接着性	備考
1	1	1	0.5	10/100	比較例
2	2	1	0.1	98/100	本発明
3	3	1	0.05	98/100	本発明
4	4	1	0.05	98/100	本発明

【0088】（結果）紫外光を照射した試料は最小反射率が低下し、しかも接着性が改良されていることが判る。

【0089】【実施例-2】実施例-1で作製したハードコート層フィルムの層の上に前記高屈折率層組成物-1をバーコーターで塗布し、80℃で5分間乾燥させ、高圧水銀ランプ（80W）で紫外線を500mj/cm<sup>2</sup>の照射量で照射を行ない、高屈折率層フィルム-5

（または、高屈折率層-5）を作製した。この層の屈折率は1.80であり、膜厚は約76nmであった。

【0090】高屈折率層組成物-1からジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとその2量体と3量体の代わりにトルエンを添加した以外は同様にして高屈折率層フィルム-6（または、高屈折率層-6）を作製した。この組成物を高屈折率層組成物-2とする。

【0091】高屈折率層組成物-1から $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代わりにトルエンを添加した以外は同様にして高屈折率フィルム-7（また

は、高屈折率層-7）を作製した。この組成物を高屈折率層組成物-3とする。

【0092】更に高屈折率層組成物-1からジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとその2量体と3量体と $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランをトルエンに変えた以外は同様にして高屈折率フィルム-8（または、高屈折率層-8）を作製した。この組成物を高屈折率層組成物-4とする。

【0093】この層の屈折率は1.78であり、膜厚は約76nmであった。

【0094】《反射防止フィルムの作製》該高屈折率層フィルム-5、6、7及び8の層の上に、実施例-1と同様にして低屈折率層-1を積層し、反射防止フィルム-5、6、7及び8を作製した。下記表3に最小反射率、接着性、透過率の測定結果を示す。

【0095】

【表3】

反射防止 フィルム No.	高屈折率層 No.	低屈折率層 No.	最小反射率 (%)	接着性	透過率 (%)	硬度	備考
5	5	1	0.05	100/100	94.2	2H	本発明
6	6	1	0.05	63/100	91.3	B	比較例
7	7	1	0.05	69/100	92.4	B	比較例
8	8	1	※	0/100	※	※	比較例

※ひび割れのため、測定データなし。

【0096】(結果) 高屈折率層に本発明の紫外線反応性金属アルコキシド及び紫外線反応性化合物を含有する反射防止フィルムは接着性が改良されていることが判る。更に、透過率が高く良好なフィルムが得られた。

#### 【0097】【実施例-3】

《高屈折率層フィルムの作製》実施例-1で作製したハードコート層フィルムの層の上に下記高屈折率層組成物

##### <高屈折率層組成物-5>

テトラ(n)ブトキシチタン	75重量部
シクロヘキサノン	2500重量部
イソプロピルアルコール	5700重量部
界面活性剤(大日本インキ社製F-177)	1重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	3重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	1重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	1重量部
ジエトキシベンゾフェノン(UV開始剤)	0.1重量部
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5重量部

これらの試料の屈折率と膜厚を表4に示した。

#### 【0099】

##### 【表4】

高屈折率層 No.	9	10	11	12	13
屈折率 n	1.64	1.78	1.81	1.81	1.81
膜厚 d (nm)	86	79	76	76	76

-5をバーコーターで塗布し、80℃で5分間乾燥させた後、高圧水銀ランプ(80W)で紫外線の照射量を、0、100、200、400、800mj/cm<sup>2</sup>と変えて紫外線照射を行ない、高屈折率層フィルム-9、10、11、12、及び13(または、高屈折率層-9、10、11、12及び13)を作製した。

#### 【0098】

【0100】《反射防止フィルムの作製》また、これらの高屈折率層フィルムの層の上に、実施例1と同様に低屈折率層-1を積層し、反射防止フィルム-9、10、11、12及び13を作製した。表5に最小反射率、接着性の試験結果を示す。

#### 【0101】

##### 【表5】

反射防止フィルム No.	高屈折率層 No.	低屈折率層 No.	最小反射率 (%)	接着性	備考
9	9	1	0.6	10/100	比較例
10	10	1	0.05	98/100	本発明
11	11	1	0.05	100/100	本発明
12	12	1	0.05	100/100	本発明
13	13	1	0.05	100/100	本発明

【0102】(結果) イソプロパノールを使用することとで、膜の状態が安定化する紫外光の光量は少なくとも良いことが判る。

#### 【0103】【実施例-4】

《中屈折率層フィルムを有するセルローストリアセテートフィルム(以降、中屈折率層フィルムとする)》実施例-1で作製したハードコート層フィルムの層の上に中

屈折率層組成物-1をバーコーターで塗布し、80℃で5分間乾燥させた。高圧水銀ランプ(80W)で500mj/cm<sup>2</sup>の紫外線照射量で照射を行ない、中屈折率層フィルム-1(または、中屈折率層-1)を作製した。この中屈折率層-1の屈折率は1.60であり、膜厚は約82nmであった。

#### 【0104】

##### <中屈折率層組成物-1>

テトラ(n)ブトキシチタン	30重量部
シクロヘキサノン	1400重量部
イソプロピルアルコール	3500重量部
界面活性剤(大日本インキ社製F-177)	1重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	6重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	1.5重量部

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分

ジエトキシベンゾフェノン (UV開始剤)

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

1.5重量部

0.1重量部

5重量部

《反射防止フィルムの作製》該中屈折率層-1の上に、高屈折率層組成物-6を実施例1と同様に塗布、乾燥、紫外線を照射し、更に低屈折率層-1を積層し、反射防止フィルム-14を作製した。この試料の反射率のデータを図1に示す。

【0105】(結果) 反射防止フィルム-14の硬度は鉛筆硬度で2Hであり、摩耗傷は3本/cm以内、接着性の基盤目テストは100/100であり、低反射特性、機械的特性とも非常に優れていた。また、高温高湿環境下の耐久性試験後も、フィルムの外観や透過率にも大きな変化はなく、耐久性においても優れていた。

【0106】[実施例-5]

《反射防止フィルムの作製》ハードコート層フィルムの上に、実施例-4の中屈折率層組成物-1をパーコーターで塗布し、乾燥後、その上に前記高屈折率層組成物-3をパーコーターで塗布し、乾燥後、続いてその上に、低屈折率層組成物-1を塗布し、80℃、5分間乾燥した。こうして3層積層した後に、高圧水銀ランプ(80W)で紫外線を、500mj/cm<sup>2</sup>の照射量で照射し、反射防止フィルム-15を作製した。

【0107】このフィルムを反射防止フィルム-14と比較して測定、試験した結果を表6に示した。

【0108】

【表6】

反射防止 フィルム No.	高屈折率層 No.	中屈折率層 No.	低屈折率層 No.	紫外線照射	最小反射率 (%)	透過率 (%)	硬度	接着性	耐久性	備考
14	14	1	1	各層毎照射	0.03	94.9	2H	100/100	変化なし	本発明
15	15	1	1	積層後照射	0.03	94.9	2H	100/100	変化なし	本発明

【0109】(結果) 実施例-4の反射防止フィルム-14は各層塗設ごとに紫外線を照射したのに、反射防止フィルム-15は積層後に紫外線を照射したものであるが、いろいろ試験した結果照射しても両者とも同様な結果が得られ紫外線照射の時期は何時でもよいということがわかった。

【0110】[実施例-6]

《中屈折率層フィルムの作製》実施例-1で作成したハードコート層フィルムの層の上に下記中屈折率層組成物-2をパーコーターで塗布し、80℃で5分間乾燥させ、高圧水銀ランプ(80W)で紫外線を500mj/cm<sup>2</sup>の照射量で照射し、中屈折率層フィルム-2(または、中屈折率層-2)を作製した。この中屈折率層-

2の屈折率は1.58であり、膜厚は約85nmであった。

【0111】《反射防止フィルムの作製》該中屈折率層-2の上に、下記高屈折率層組成物-6をパーコーターで塗布し、80℃で5分間乾燥させ、高圧水銀ランプ(80W)で紫外線を500mj/cm<sup>2</sup>の照射量で照射し、更に、フッ素化合物を含有している低屈折率層組成物-2:日本合成ゴム社製、商品名「オプスター」N7212」を乾燥膜厚が100nmになるように塗布し、120℃、1時間加熱して反射防止フィルム-16を作製した。

【0112】

<中屈折率層組成物-2>

テトラ(n)プロポキシジルコニウム

45重量部

シクロヘキサノン

1400重量部

イソプロピルアルコール

3500重量部

界面活性剤(大日本インキ社製F-177)

1重量部

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート

6重量部

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体

1.5重量部

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分

1.5重量部

ジエトキシベンゾフェノン(UV開始剤)

0.1重量部

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

5重量部

<高屈折率層組成物-6>

テトラ(i)プロポキシチタン

60重量部

シクロヘキサノン

2500重量部

イソプロピルアルコール

5700重量部

界面活性剤(大日本インキ社製F-177)

1重量部

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体

3重量部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体 1重量部  
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分 1重量部  
ジエトキシベンゾフェノン (UV開始剤) 0.1重量部  
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 5重量部

反射防止フィルム-16を反射防止フィルム-14と比較して試験を行い、その結果を表7に示した。 【0113】  
【表7】

反射防止フィルム No.	高屈折率層 No.	中屈折率層 No.	低屈折率層 No.	最小反射率 (%)	透過率 (%)	硬度	接着性	耐久性	備 考
14	14	1	1	0.03	94.9	2H	100/100	変化なし	本発明
16	16	2	2	0.02	95.2	2H	100/100	変化なし	本発明

【0114】(結果) いずれの反射防止フィルムも低反射率特性、機械的物性、保存性において良好な性能を示した。

【0115】

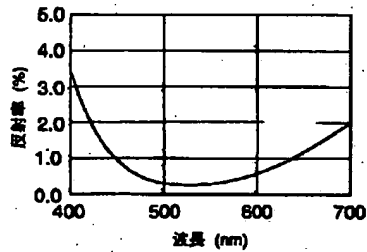
【発明の効果】本発明の反射防止フィルムは紫外光を照

射することにより、低温、短時間で得られ、光学特性、膜強度が良好で、基板との接着性に優れ、工業的に価値のある反射防止フィルムを提供出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】波長に対する反射率の変化図。

【図1】





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**